

Síntesis, caracterización y estructuras de molibdatos de cobre (II)

Juan Costamagna*, Jorge Garín**

RESUMEN: En este trabajo se informan propiedades y estructuras de tres fases cristalinas que contienen cobre y que aparecen cuando molibdenita es lixiviada con ácido nítrico (y sus productos tratados posteriormente con amoníaco) en el proceso de obtención de trióxido de molibdeno. Una de las fases, de color celeste, cristaliza en el sistema triclínico y tiene la composición $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{MoO}_4)_2]$; algunos detalles de su estructura cristalina son presentados.

Otra fase, de color azul, lo hace en el sistema ortorrómbico y su composición es $[\text{Cu}(\text{MoO}_4)(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. La tercera fase es de color verde; los datos analíticos, de espectroscopía infrarroja, de susceptibilidad magnética y de termogravimetría, no permiten distinguir claramente entre fórmulas de tipo $\text{CuMoO}_4 \cdot x\text{NH}_3$ y $\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2(\text{NH}_4)_2$.

INTRODUCCIÓN

Los concentrados de molibdenita (MoS_2) contienen un 10% de materiales tales como sílice y trazas de minerales de hierro, cobre y plomo [1]. Algunos métodos para purificar dichos concentrados (y lograr un bajo contenido en cobre, por ejemplo) no han sido lo suficientemente exitosos [2] ya sea por la presencia de impurezas o por bajos rendimientos.

En el Esquema se muestra el proceso de lixiviación de molibdenita. El oxidante puede ser, entre otros [3], ácido nítrico. Los productos de reducción en este caso (NO principalmente) son reoxidados fácilmente (1). Los sulfuros son oxidados a sulfatos, y el cobre, hierro y renio aparecen en la fase soluble tal como se indica en dicho Esquema. Una parte menor del molibdeno se encuentra en la fase soluble como Mo(V) o Mo(VI) y el resto en la insoluble como trióxido junto con sílice.



Los reactivos utilizados son de marca Merck y de calidad pro análisis. Estos diferentes productos dependen de la relación estequiométrica entre A, B y C y de las condiciones experimentales. Los compuestos que se obtuvieron hasta ahora son los siguientes;

*Departamento de Química, Facultad de Ciencia.

**Departamento de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago, Santiago, Chile.

ABSTRACT: The properties and structures of three phases that contains copper and which appear when molybdenite is leached with nitric acid (and their products treated with ammonia) in the process of molybdenum trioxide obtainment, are informed in this work.

One phase is light blue, crystallizes in the triclinic system and has the $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{MoO}_4)_2]$ composition. Some details of its crystalline structure are shown. A second phase is blue, orthorhombic and show a $[\text{Cu}(\text{MoO}_4)(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ composition. The third phase is green; its analytical data, infrared spectroscopy, magnetic susceptibility and thermogravimetric data do not allow a clear distinction between the $\text{CuMoO}_4 \cdot x\text{NH}_3$ and $\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2(\text{NH}_4)_2$ formula.

En una segunda etapa se separa, mediante tratamiento con amoníaco, los molibdatos solubles de la sílice y en una tercera etapa, mediante tratamiento de estos molibdatos con ácido y posterior calentamiento, se llega a obtener MoO_3 puro (ver Esquema).

El interés de este trabajo está centrado en el estudio de la fase soluble de la primera etapa, ya que normalmente el molibdeno que allí se solubiliza no se recupera.

PARTE EXPERIMENTAL

Aspectos preparativos relacionados con la hidrometalurgia del sistema

Para tener un conocimiento más detallado de todas las reacciones que pueden ocurrir, se efectuó en el laboratorio el estudio del siguiente sistema de reacción en medio acuoso a temperatura ambiente:

Fase de color celeste, datos de análisis: encontrados, Cu: 15,0; NH₃: 15,8; calculado para $\text{CuMo}_2\text{O}_8\text{N}_4\text{H}_{24}$, Cu: 14,0; NH₃: 15,0%. Fórmula tentativa propuesta: $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{MoO}_4)_2]$.

Fase de color azul, datos de análisis: encontrados, Cu: 19,2; NH₃: 12,5; calculado para $\text{CuMoO}_5\text{N}_2\text{H}_8$, Cu: 23,0; NH₃: 12,4%. Fórmula tentativa propuesta: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{MoO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Fase de color verde, los resultados de análisis, complementados con datos de susceptibilidad magnética y densi-

ESQUEMA

Proceso de lixiviación de molibdenita

Primera Etapa

Molibdenita + Oxidante \Rightarrow Solubles + Insolubles

Solubles : — Productos de reducción del oxidante.
— Productos de oxidación del sulfuro de la molibdenita.
— Iones cúpricos y férricos y renatos.
— Molibdeno(V) o (VI) soluble.
Insolubles: — Trióxido de molibdeno ($\text{MoO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$)
— Sílice.

Segunda Etapa

Insolubles + Amoníaco \Rightarrow Solubles + Insolubles

Solubles : — Productos del equilibrio de formación de molibdatos y polimolibdatos de amonio.
— Eventuales complejos de cobre o hierro.
Insolubles: — Sílice y otros.

Tercera Etapa

Molibdatos de amonio + Ácido \Rightarrow Molibdatos cristalinos

Molibdatos cristalinos + Calor \Rightarrow MoO_3 (PURO)

dad de sólido, están resumidos en la Tabla I junto con algunas de las fórmulas posibles. Estas serán discutidas más adelante.

Instrumental

Las estructuras moleculares de las especies aisladas fueron determinadas por las técnicas usuales de análisis químico, espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico y medidas de susceptibilidad magnética.

Los espectros infrarrojos se tomaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 735B en pastillas de KBr y en mull de Nujol.

Las medidas de susceptibilidad magnética se efectuaron en una balanza de Cahn y se empleó el método de Faraday.

Los análisis termogravimétricos se efectuaron en un equipo de análisis térmico diferencial marca Netsch.

Las densidades de estos compuestos se determinaron por picnometría en agua.

Las reflexiones fueron tomadas en un difractómetro de cuatro círculos con radiación de MoK_α y variación del ángulo θ y las estructuras cristalinas fueron resueltas por métodos de Patterson y de Fourier [4].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectros infrarrojos

En la Figura 1 se muestran los espectros infrarrojos en la región de 1100 a 1700 cm^{-1} para los tres compuestos

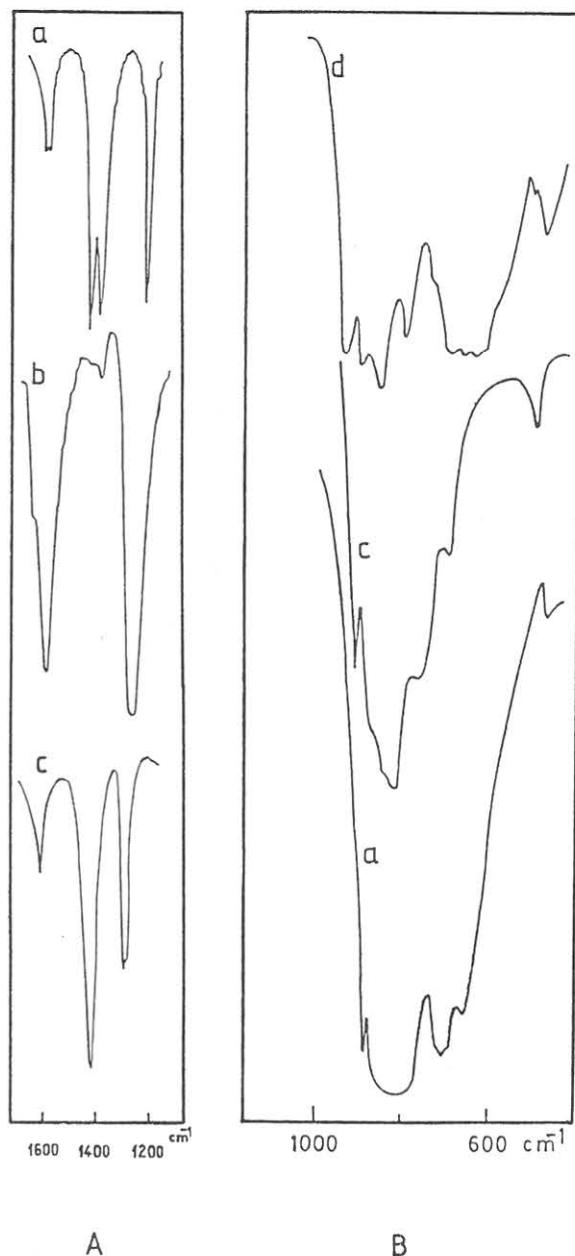


Figura 1. Espectros infrarrojos en KBr. A: región 1700-1100; B: región 1100-600, cm^{-1} . (a) $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{MoO}_4)_2]$, (b) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{MoO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (c) Fase de color verde, (d) $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$.

sintetizados. La falta de banda(S) en ca. 1400 cm^{-1} para el compuesto de color azul (b)(Figura 1A) confirma la ausencia de ión amonio en la fórmula propuesta dado que en esta región debería aparecer una banda intensa (μ_4) perteneciente a dicho ión [5a]. Análogamente, la presencia de bandas en esa región para el compuesto (a), fase de color celeste, confirma la fórmula propuesta en ese caso.

Sin embargo, en el caso (c) (Figura 1A) que corresponde al compuesto presentado en la Tabla I se observan

Tabla I
FÓRMULAS MÍNIMAS POSIBLES PARA LA FASE
POLICRISTALINA DE COLOR VERDE

Análisis Químicos: Cu: 23.3; MoO₃: 54.3; Volátiles: 12.3%
Susceptibilidad Magnética por gramo: 5.6673×10^{-6} , a 298 K
Densidad Experimental, δ (exp): 3.04 gr/cm³

Fórmula	Cu	MoO ₃	Volat.	μ_{eff}	δ (cal)	Z _c ^a
Cu·MoO ₄ ·NH ₃	26.42	59.85	7.08	1.80	3.33	2
Cu·MoO ₄ ·2NH ₃	24.67	55.89	13.22	1.87	3.58	2
Cu·MoO ₄ ·3NH ₃	23.14	52.42	18.61	1.93	3.81	2
Cu(MoO ₄) ₂ (NH ₄) ₂	15.15	68.63	11.85	2.38	2.91	1

^a: Número de fórmulas por celda unitaria.

bandas que pueden ser atribuidas a la presencia de amoníaco y amonio.

En la figura 1B se muestran los espectros infrarrojos en la región de 1100 a 500 cm⁻¹, que corresponde a la zona de vibraciones de estiramiento Mo—O [5b, c], para el compuesto (NH₄)₂[Cu(NH₃)₂(MoO₄)₂] (a, Figura 1B), la fase de color verde (c, Figura 1B), sintetizados en este trabajo, y el compuesto (NH₄)₈Mo₁₀O₃₄ (d, Figura 1B) sintetizado previamente [6] y cuya estructura cristalina muestra la presencia del anión decamolibdato [7]. En dicha figura se puede apreciar las diferencias que existen entre un polimolibdato y dos de los compuestos obtenidos en este trabajo, hecho que confirma la presencia de molibdatos simples, coordinados al cobre [8].

En la Tabla II se muestran los resultados completos de los espectros infrarrojos en la región de 4.000 a 400 m⁻¹, junto a las asignaciones tentativas, para los tres compuestos sintetizados.

Análisis Térmico

La Figura 2 muestra los resultados de análisis térmico diferencial para los tres compuestos. En el caso del [Cu(NH₃)₂(MoO₄)]·H₂O se aprecia claramente las zonas correspondientes a la pérdida de agua y de amoníaco. Análogamente, en el caso del (NH₄)₂[Cu(NH₃)₂(MoO₄)₂] se observan dos zonas de pérdida de amoníaco, exotérmicas y endotérmicas. En el caso de la fase de color verde, sólo se observa una zona de cambios que, si bien puede corresponder a amoníaco, no permite aclarar su origen, esto es, si corresponde a amonio o a amoníaco en el compuesto original.

En la Tabla III se muestran los resultados de termogravimetría completos, junto con las asignaciones tentativas.

Susceptibilidad Magnética

Las medidas de susceptibilidad magnética muestran, para las fases de color azul y celeste, valores de ca. 1.73 magnetones de Bohr. Este hecho confirma la ausencia de interacciones Cu(II)—Cu(II) para ambos sólidos.

Algunos comentarios adicionales merecen los resultados observados para la fase de color verde: las fórmulas mínimas posibles, basadas parcialmente en los resultados analíticos, de espectroscopía infrarroja y de análisis térmico diferencial, están contenidas en la Tabla I. Allí se ha

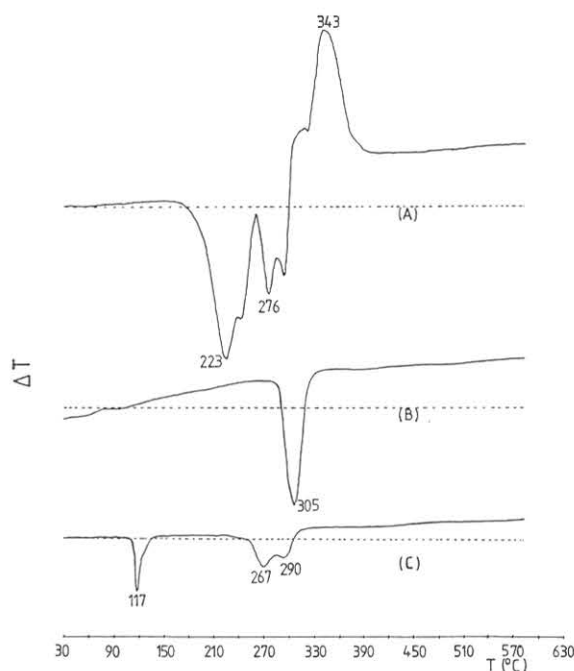


Figura 2. Resultados de Análisis Térmico Diferencial. (a) (NH₄)₂[Cu(NH₃)₂(MoO₄)₂], (c) [Cu(NH₃)₂(MoO₄)]·H₂O, (b) Fase de color verde.

incluido el valor del momento magnético μ_{eff} , calculado [9] a partir de:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.83 (X_M \cdot T)^{1/2}$$

donde X_M es la susceptibilidad magnética molar y T la temperatura. De los valores observados en la Tabla I, se puede apreciar que las tres primeras posibilidades, formalmente descritas como Cu·MoO₄·xNH₃ (x = 1, 2 ó 3), podrían implicar la ausencia de interacciones magnéticas apreciables, mientras que en la última formulación propuesta, Cu(MoO₄)₂(NH₄)₂, el valor del momento magnético calculado, 2.38 magnetones de Bohr, sugiere la presencia de interacciones Cu(II)—Cu(II), probablemente de tipo ferromagnéticas. Para confirmar estas alternativas se requieren estudios adicionales con variación de temperatura.

Tabla II
ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS
MOLIBDATOS DE COBRE AISLADOS^a

Celeste	Azul	Verde	Asignación ^b
—	3420(m)	—	$\mu_3(\text{H}_2\text{O})$
3300(s)	3275(s)	3300(s)	$\mu_3(\text{Mo}-\text{NH}_3)$
3180(s)	3180(s)	3150(s, br)	$\mu_1(\text{Mo}-\text{NH}_3)$
—	3140(s)	—	$\mu(\text{H}_2\text{O})$
3140(s)	—	3000 (s, br)	$\mu(\text{NH}_{4+})$
2975(s)	—	—	$\mu_1(\text{NH}_{4+})$
2925(s)	—	—	$\mu_2 + \mu_4(\text{NH}_{4+})$
2800(s)	—	—	$2\mu_4(\text{NH}_{4+})$
2040(m)	—	2000(m)	$\mu_2 + \mu_6(\text{NH}_{4+})$
1840(m)	—	—	$\mu_4 + \mu_6(\text{NH}_{4+})$
—	1640(sh)	—	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
—	1620(sh)	—	—
1610(m)	—	—	$\mu_2(\text{NH}_{4+})$
1590(m)	1600(s)	1610(m)	$\mu_4(\text{Mo}-\text{NH}_3)$
1450(s)	—	—	—
1410(s)	1390(w)	1420(s)	$\mu_4(\text{NH}_{4+})$
1225(s)	1280(s)	1295(s)	—
—	—	1285(sh)	$\mu_2(\text{Mo}-\text{NH}_3)$
1105(w)	1100(w)	1160(m)	—
—	—	1130(m)	?
895(s)	905(sh)	930(s)	—
—	—	890(sh)	$\mu_1(\text{MoO}_4)$
840(s, br)	830(s, br)	830(s, br)	$\mu_3(\text{MoO}_4)(\text{A}_1)$
795(s)	—	770(s)	$\mu_3(\text{MoO}_4)(\text{E})$
710(s)	730(m)	—	—
660(m)	690(m)	710(s)	$\mu_5(\text{Mo}-\text{NH}_3)$
—	650(sh)	—	—
495(w)	505(w)	—	$\mu(\text{M}-\text{N})$;
—	480(w)	495(w)	$\mu(\text{M}-\text{O})$

Celeste: $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{MoO}_4)_2]$; Azul: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{MoO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$; Verde: Fórmula, ver texto.

^a: valores en cm^{-1} ; (s): fuerte, (m) media, (w): débil, (Sh) punto de inflexión.

^b: para las asignaciones ver:

K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, 4^a Ed., 1986.

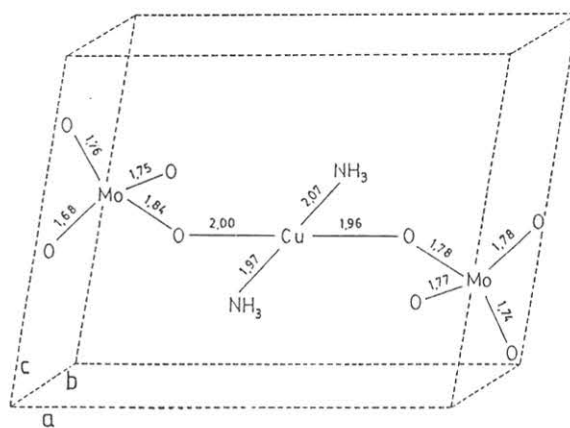
Tabla III
DATOS DE ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

Compuesto	Zonas, °C (Origen)
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{MoO}_4)_2]$ (Celeste)	—; 223,276(NH_3); 343(NH_4)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{MoO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Azul)	117 (H_2O); 267,290 (NH_3)
Fase verde	—; 305 (NH_3) o (NH_4^+) (?)

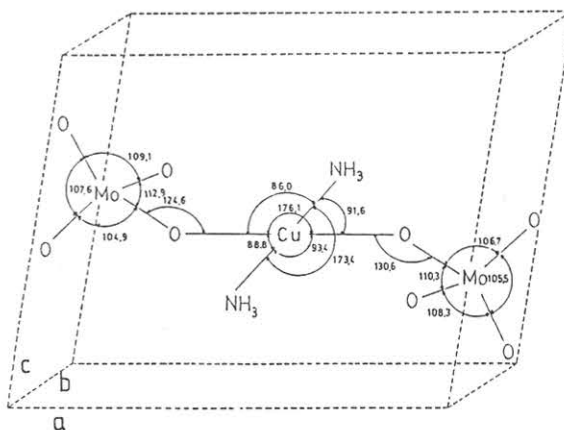
Difracción de Rayos-X

Los resultados generales de las estructuras cristalinas obtenidas para las tres fases aisladas son los que se muestran en la Tabla IV [10 · 11]. La fase de color verde es del tipo policristalino y no ha sido posible obtener, hasta ahora, monocristales aptos para resolver su estructura. La estructura cristalina de la fase de color celeste está en una etapa muy avanzada de resolución ya que se ha obtenido un valor de $R = 0,046$ para 1071 reflexiones independientes.

En la Figura 3 se muestra la estructura cristalina y molecular del anión $[\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2(\text{NH}_3)_2]^{2-}$. En la Figura 3A se destacan las distancias principales y en la 3B los ángulos. De su análisis se destacan, entre otros, los siguientes hechos: (a) el modo de coordinación del anión molibdato, confirmandose su carácter monomérico y (b) el tipo de compuesto de coordinación del cobre, esencialmente planar.



A



B

Figura 3. Estructura cristalina y molecular del compuesto diaminodimolibdatocuprato (II) de amonio, para un valor de R de 0,046 con 1071 reflexiones independientes.

A: distancias interatómicas, en Å; B: ángulos en °.

Tabla IV
CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS GENERALES

	Celeste	Azul	Verde ^a
Grupo Espacial	P1 (#2)	Pnm (#62)	P1 ó P1
a, Å	6.155	7.206	6.079
b, Å	7.158	9.318	6.106
c, Å	7.516	10.031	8.063
α, °	108.52	90	89.10
β, °	93.99	90	68.52
γ, °	113.72	90	60.68
V, (Å ³)	279.94	673.54	237.84
M, gr/mol	453.56	275.6	(a)
Z	1	4	(a)
D (exp), gr/cm ³	2.64	2.76	3.04
D(cal), gr/cm ³	2.69	2.72	(a)

Celeste: (NH₄)₂[Cu(NH₃)₂(MoO₄)₂]; Azul: [Cu(NH₃)₂(MoO₄)]·H₂O;

^a: ver Tabla I

En la Figura 4 se muestra el empaquetamiento completo.

Es de destacar que hasta diciembre de 1986 no había sido informada la resolución de ninguna estructura cristalina que contuviera amoníaco y (amonio) en molibdato de cobre (II) [12]. Sólo se encuentra información en molibdatos de cobre anhidros obtenidos por otros métodos y que no contienen amoníaco coordinado [13, 14].

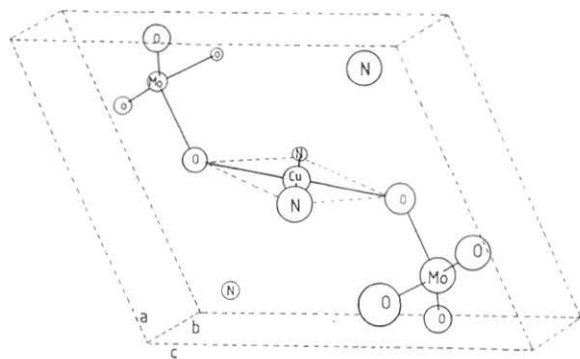


Figura 4. Estructura cristalina y molecular del compuesto diaminodimolibdatocuprato (II) de amonio donde se muestra el empaquetamiento que incluye a los átomos de nitrógeno de los iones amonio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológica, DICYT, Vicerrectoría Académica, Universidad de Santiago, el financiamiento otorgado.

También agradecen al Prof. Dr. Alan H. Cowley, Universidad de Texas, Austin, por las medidas de intensidades

de difracción de rayos-X y a los Dres. C. Mujica y J. Llanos, Universidad de Antofagasta, por las medidas de análisis térmico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. VIZSOLYI, E. PETERS, *Hydrometallurgy*, 1980, 6, 133.
- [2] P.H. JENNINGS, R.W. STANLEY, H.L. AMES, en D.J.I. EVANS, R.S. SHOEMAKER (Editores), *International Symposium on Hydrometallurgy*, A.I.M.E. (Met. Soc.), Chicago, 1973, Cap. 32, pp. 868-883.
- [3] M. SOLAR, en *Curso Internacional Molibdeno y Elementos Representativos. Química y Aplicaciones*, Contribuciones Cient. & Tecnol. (USACH), 1986, p. 81.
- [4] G.H. STOUT, L.H. JENSEN, *x-ray Structure Determination*, McMillan, 1970.
- [5] (a) K. NAKAMOTO, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, 4ª Ed., 1986, p. 130 (ion amonio), pp. 191-199 (amino complejos)
(b) K. NAKAMOTO, *Ibid*, p. 138 (Molibdatos).
(c) N. WIENSTOCK, H. SCHULZE, A. MÜLLER, *J. Chem. Phys.*, 1973, 59, 5063.
- [6] J. BLANC, J. GARÍN, *Anales Congreso Nacional de Metalurgia*, 1981, 2, 343.
- [7] J. GARÍN, J. COSTAMAGNA, *Acta Cryst.* 1988, C44, 0000.
- [8] G.M. CLARK, W.P. DOYLE, *Spectrochim. Acta*, 1966, 22, 1441.
- [9] F.A. COTTON, G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, 4ª Ed., 1980, Ap. N° 6, pp. 1359-1365.
- [10] J. COSTAMAGNA, J. GARÍN, *Acta Cryst.*, 1987, A43, C148.
- [11] J. GARÍN, *Contrib. Cient. & Tecnol. (USACH)*, 1988, 00.000.
- [12] *Inorganic Crystal Structure Data Base*, University of Bonn, 1986.
- [13] S.C. ABRAHAMS, J.L. BERNSTEIN, P.B. JAMIESON, *J. Chem. Phys.*, 1966, 48, 2619.
- [14] (a) E.M. McCARRON, J.C. CALABRESE, *J. Solid. Stat. Chem.*, 1988, 62, 64.
(b) E.M. McCARRON, J.C. CALABRESE, *ibid*, 1986, 65, 215.